(c)

### (9) 日本国特許庁 (JP)

**① 特許出願公開** 

# ⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—110338

| ⑤Int. Cl.<br>B 01 J | <b>3</b><br>35/10          | 識別記号 | 庁内整理番号<br>7624—4 G   | ●公開 昭        | 和57年(19 | 82)7月 | 9日 |
|---------------------|----------------------------|------|----------------------|--------------|---------|-------|----|
|                     | 23/22<br>23/84             |      | 7624—4 G<br>6674—4 G | 発明の勤<br>審査請求 |         |       |    |
| // B 01 D           | 37/04<br>53/3 <del>6</del> | 102  | 7624—4G<br>7404—4D   |              |         | (全 7  | 頁) |

## 砂窒素酸化物浄化用触媒の製法

**②特 願 昭55-185020** 

②出 願 昭55(1980)12月27日

**加発 明 者 大段恭二** 

宇部市大字小串1978番地の5字 部興産株式会社中央研究所内

②発明 者鬼頭良澂

字部市大字小串1978番地の5字

部興産株式会社中央研究所内

饱発 明 者 伊藤茂

宇部市大字小串1978番地の5字 部興産株式会社中央研究所内

03条 明 者 幸谷守恵

字部市大字小串1978番地の 5 字 部興産株式会社中央研究所内

**愈出 願 人 宇部興産株式会社** 

字部市西本町1丁目12番32号

明 細 電

1. 発明の名称

盘素酸化物浄化用触媒の製法

### 2 特許請求の範囲

## 3. 発明の詳細な説明

との発明は、一酸化母素(NO)、二酸化窒素 (NOI)などの母素酸化物 (NOI)を含有している辨ガス中のNOIを、アンモニアのような還元性物質の存在下に母元产化する際に使用するNOIや化用触機の製法に関するものである。

さらに詳しくは、この発明は、 NOェとともにダ

ストを含有している排ガス中のNOXの遺元浄化に 選した機械的強度の高いNOX浄化用触媒の製法に 関するものである。

> $4 \text{ MO} + 4 \text{ MH}_8 + 0_2 \rightarrow 4 \text{ M}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{ O}$  $\cdot 2 \text{ MO}_8 + 4 \text{ MH}_8 + 0_2 \rightarrow 3 \text{ M}_2 + 6 \text{ H}_2 \text{ O}$

NOIP他用酸菜およびその製法については、す。 でに多数透潔されているが、これら触媒を移動床 反応器で石炭燃焼抑ガスのようなNOIXとともにダ ストを含有する排ガスの浄化に使用すると、ダス トによる触媒の摩耗が激しく、実用的な工業用触 媒としては問題がある。

例えば駐篠成分のお末を圧縮成形したペレット 状の触候は、駐條間性が高く、また圧緩強度も高 いが、移動床反応器で使用すると・排ガス中のダ ストと駐機の移動に伴り犀粍が厳しく、長期間の 使用には耐え難い。また球状の担体(耐熱性無限 物質)を・触媒成分を含有する格板に浸漬しても 浸退特させるととによって得られた従来の触媒は、 一般に駐媒成分の担待量が少なく、触媒活性や触 碟馬命に問題のあるものが多い。 それ故、実用的な工業用触媒を開発するために 使々の試みがなされているが、いまだ十分とは云 えない。

との発明者らは、これらの実情に残み、圧壊地度、耐摩耗性などの機械的強度がすぐれ、NOXとともにダストを含有している排ガス中のNOXの違元神化に高い触媒活性を示し、移動床度応認でも十分に使用できるような触媒を開発することを目的として研究を行なった。

その結果、特定の物理的性質を有する細孔をもった耐熱性無機物質と触媒成分を含有する組成物とを混合すると、窓外にも混合するだけで組成物が耐熱性無機物質の細孔の臭頭くにまで入りとみ、多量の組成物が担押された耐熱性無機物質が得られ、これを完成すると前記目的を選成できる触媒が得られることを知り、この発明に到った。

この発明は、触度成分が担体に迅持されている 量素酸化物浄化用触媒の製法において、担体として見かけ気孔率 55~60%、吸水率 20~50 ず、平均細孔直径 40~200ミクロン、比表面

との発明によって製造された殷誠は、触域成分が単に担体委団を被優した状態で担持されているのではなく、細孔部分に、詳しくは殷娥成分のほとんど全部が理体の細孔の央梁くにまで密に入りこんだ状態で担待されているので、機械的強度、特に耐摩耗性が従来のNox浄化用殷鰈と比較して老しく改善され、使用中に殷鰈が分化したりするのを防止できるという大きな特長がある。また殷鰈成分の担持量が30~60重量多と多いので、長期間にわたって安定した高い殷鰈活性を維持できるという特長がある。

またとの発明の製法によると、打競機、押出し 様などの成形限を用いて触様成分を含有する組成 物を成形したりする必要がないので、成形操作に 超因する肢葉循性の低下、触線の機械的強度のパ ラッキなどを防止でき、一定の機械的強度を有す る耐摩耗性のすぐれた触葉を再現性よく製造する とよができる。またとの発明の製法によると、触 域成分を含有する組成物と担体とを混合するだけ で、現時の細孔部分に担待される組成物の量が多 初期8857-110338(2)

横2㎡/8以下および常比重1.5~2の細孔を有 する耐熱性無機物質を使用し、該理体と触媒成分 を含有する組成物とを混合して組成物を担体に担 持させた後、該組成物が担持されている担体を焼 成することを特徴とする母素或化物浄化用触媒の 製法に関するものである。

この発明において、担体の平均細孔底径(ミクロン)は、水銀圧入法、比赛面積(ポ/۶)は弦葉ガス吸着法によるB.B.T.法で、また見かけ気孔部65)、吸水率(5)および嵩比重は、JIS·R-2205(1974)に単じて次の式で求める。

ただし、Widt対(担体109)の乾燥重量 (9)、Widtの水材料の水中重量(9)かよびWi は飽水試料の重量(9)である。

いので、触眩成分を含有する唇板に浸憶して含是 理障させる万法の難点も容易に改善できるという 利点がある。

との発明で担体として使用する細孔を有する耐 感性無理物質は、前記物理的性質を有するもので あればその材質はいずれでもよいが、好ましいも のはアルミナ、シリカーアルミナ、炭化けい素、 チタコアなどであり、これらのなかで最も好まし いまってなどである。アルミナのなかでも特 になーアルミナである。また形状は、球状 またはこい形状のものが好ましいが、これ らに限定されることはない。また大きさは、一般 には 粒色 3 ~ 1 5 点、好ましくは 5 ~ 1 0 = のも のが適当である。

との疑明において、担体の見かけ気孔率、吸水率、平均細孔直径、比表面積かよび満比重は、密築に関連して触媒の機械的強度、触媒活性、触媒成分の担持量、退抑状態などに大きな影響を与えているので一概にはいえないが、一般に見かけ気孔率および吸水率の値が小さすぎる組体は触媒成

分の退持量が少なく、待られる触媒の活体も低く なり、また見かけ気孔率かよび吸水率の値いが大 きすぎるものは、触媒成分の担特責は多くなるが, 得られる触媒の圧痕強度、耐摩耗性などが劣り、 ・突用に耐え難くたるため、担体の見かけ気孔率は るち~60岁,好ましくは40~60岁,および 吸水磁は20~50%, 好せしくは20~45% の範囲のものがよい。また平均細孔直径は、でき るだけ大きい方が好ましいが,あまり大きなもの は得られる触媒の機械的強度が劣り, 小さすぎる ものはたとえ見かけ気孔率および吸水率が耐配値 田内でも触嫌成分の扭持量が少なくなるので、担 . 体の平均細孔直径は40~200ミクロン, 好ま しくは50~150ミクロンのものがよい。また 比表面根が大きすぎると、得られる触媒の活性。 触媒成分の担待状態などが悪くなり、耐摩耗性も 劣ってくるので、比較面積は2㎡/8以下、好さ しくは1ポノミ以下のものがよい。また歯比重は 1.5~2. 好ましくは 1.6~ 2.0 が通当であり, との範囲外のものでは、得られる触媒の機械的強!

特爾紹57-110338(3)

度が弱すぎたり、強すぎたりする。

この発明において、担体への触球成分の担待量は、50~60量量が、好ましくは55~58 重量がであり、担特量が少なすぎると触媒活性を十分に疑視させることが困難で、また多すぎると触媒成分の担待状態が悪くなって耐燥発性が劣ってくるので、担持量は前記範囲が好過である。

との発明において、触嫌成分としては、次の一 般式,

#### Malboc

「式中、以はパナシウム、鉄・クロム、網和よび アルミニウムよりなる群から選択された! 種以上 の元素およびよはナタン、パリウムおよび傾覚よ りなる群から選択された! 種以上の元素を示す。 低字のも、りかよびでは各元素の原子数でもを! とすると、りは0~15で、ではMおよびよの原子 で表わされるものが適当である。〕 で表わされるものが適当である。

融鉱成分の退体への担持は、触媒成分を含有する組成物と担体とを混合して、組成物を担体に担

持ちせた後、酸組成物が担待されている担体を袋成するととによって行なわれる。触媒成分を含有する租成物は、スラリー状、粘土状、粉末状をどいずる租成物は、スラリー状、粘土状、粉末状をどいずれてもよい。また担体は、配験成分を含有する租成物と担体とで見れて、側をでは、大て配置させた担体を加えて、対しても、また乾燥されたで配置させた担体に利力となった。以来の企業があります。以来の企業があります。以来の企業があります。以来の企業があります。以来の企業があります。以来の企業があります。以来の企業があります。以来の企業があります。以来の企業を表してもという。以来の企業を表した。以来の企業を表した。以来の企業を表した。以来の企業を表した。以来の企業を表した。以来の企業を表した。以来の企業を表した。以来の企業を表した。以来の企業を表した。以来の企業を表した。以来の企業を表した。以来の企業を表した。以来の企業を表した。

担体と股際成分を含有する组成物との混合割合
は、使用する担体や組成物の性状などによっても
若干異なるが、一般には担体(乾燥物基準)100
重量部に対して、組成物(乾燥物基準)40~
150重量部、好ましくは50~140重量部が
適当である。組成物の量が多すぎると、担体の表

触媒成分を含有する超級物を照符させた担体は・必要に応じて乾燥させた後、300~500℃、好ましくは350~450℃で焼成すると目的とする触媒が得られる。焼成温度が高すぎると触媒 循性の低いものになり易く、また低すぎても十分 に触ば活性を発現させ難くなるので婉成温度は前記範囲の温度が減当である。 残成時間は 5 ~ 2 0 時間, 好ましくは 5 ~ 1 0 時間が, また鋭成寒節気は破棄含有ガス雰囲気下, 例えば空気雰囲気下が進当である。

次にとの発明の放鉄成分が担体に担持されている金素酸化物浄化用触媒の製法の1例を・パナジウム、チタンおよび酵素からなる触媒成分が担持されている触媒を例にとって説明する。

~10000hr-1の範囲にするのがよい。アンモニアのような歴元性物質の使用量は、辨ガス中のNOxの責(モル)に対して、0.5~1.5 そル倍,好ましくは 0.8~1.7 モル倍が運当である。

この発明の製法で得られた放嫁は、耐難純性がすぐれているので、NOxとともにダストを含有する排ガス、一般にはダストを 0.1 ~ 3 0 9 / 3 ㎡ 含有し、NOx機度 2 0 0 ~ 2 0 0 0 ppm。 SOx 温度 1 0 0 ~ 2 0 0 0 ppm および 0。 濃度 2 ~ 5 多で、技部が 3 ½0 、 COx、 8 x などである排ガスを移動床反応器を使用して過元浄化するのに最も適しているが、固定床反応器でも使用でき、またダストや 80x などを含有しない排ガス中の NOxの還元 浄化に使用してもすぐれた効果を発揮する。

次に集施例および比較例を示す。

各例にかいて、NOx除去率(多)は、次式で算出し、Nox決度の御定は化学発光式 Nox分析計を使用して行なった。

特開留57-110338(4)

囲気下に競成するとパナジウム、チタンかとび酸素からなる触媒成分が担持されている触媒が得られる。

この発明の製法で得られた触疎を使用して繰か ス中のNOxをアンモニアのような歴元性物質の存 在下に還元浄化する場合。反応医皮は 8 0 0 ~ 4 0 0 ℃。好ましくは 3 5 0~ 3 7 0 ℃の 医歴が よく。反応は一般には常圧もしくはやや加圧で行 なうのが便利である。また砂ガスの空間速度は、 これがあまり大きくなると十分にNOxを浄化する ことができなくなり、小さすぎると搾ガス処理量 が少なくなって経済的ではないので、一般には 1 0 0 0~ 2 0 0 0 0 br つ。好ましくは 2 0 0 0

きた、触線成分の组特量(も)は、次の定機に 従う。

# 

また歴牒の機械的強度は、次の方法で求めた。

### (1) 圧線強度(以)

触媒粒子「個を平滑を試料台上にのせ、その上から何重し、触媒粒子が圧振したときに加えられていた何度(以)を例定する方式の木屋式硬度計を使用し、触媒粒子30個についてそれぞれ例定した結果の平均値で求めた。

## (2) 落下摩耗盛(多)

、内傷が1インチで、長さが3000輛のガラ

ス製円領管を発旗にたてて、その底部を8メッシュの命で復い、頂部から触媒粒子209を自然格下させ、8メッシュの節を通過した物体の重量のを称重し、次の式で求めた。

# (3) 扱とう摩耗率(ダ)

触媒粒子209を100%のガラス要三角フラスコに入れ、とれを張とう様で30分間上下選助させた後、触媒粒子をとりだしての重量(9)を、秤量し、次の式で求めた。

#### 突施例1

水500mlにノタバナシン酸アンモニウム
[NB4V01] 598を加えて80℃に加盛し、抗律
下に、シュウ酸((COCH)1] 609を徐々に加え
てバナジウムを避元し、これに二酸化ナダン
[T101: アナターセ型] 粉末2709を加えてス
クリー状にし、ドラムドライヤーで水分を液発さ

### 第1次に示す。

## 英館例2~5

二政化ナタンの使用量をかえた役かは、実施例1と同様の操作でパナジウム、ナタンかよび酸累からなる触媒成分がローアルミナ粒子に趙特されている触媒を製造した。触媒潜性の試験結果かよび触媒の機械的強度は第1表に示す。

## 比較例1

担体(αーアルミナ粒子)を使用せず。実施例 1 と同様の粉末状の触媒成分を含有する組成物を タブレットマシンで 5 mm A × 5 mm L の円柱状に成 形した後、空気が囲気下、4 5 m C で 5 時間焼成 して触媒を到途した。触媒活性の試験結果をよび 触媒の機械的強度は第1 裂に示す。

## 比較例2~6

実施例1のαーアルミナ粒子にかえて、この発 明の範囲外の第2表に記載の物理的性質を有する αーアルミナ粒子(比較例6はチョニア粒子)を 使用したほかは、実施例1と同様の機作でパナジ ウム、チメンおよび収累からなる触機成分(比較

# 持開昭57-110338(5)

せ、得られた粉末を190℃で10時間更換させ、 1、粉末状の触媒成分を含有する組成物を得た。

次いで見かけ気孔率 4 8 多、吸水率 2 7 多、平 均細孔直径 9 0 でクロン、 為比重 1.7 5 シよび比 表面積 1 ㎡ / 9 以下の拉通 5 mm 月の球状の α ー ア ルミナ粒子 5 0 9 に少食の水を加えて退禍させて これを転動途粒根の回転皿に入れ、回転皿の傾斜 角 4 0°で、 2 5 R F M で回転させながら、 前配銀 成物 5 5 9を散布し、1 時間混合して組成物を α ーアルミナ粒子に狙转させた。

根城物を担持させたαーアルミナ粒子は、これを空気雰囲気下、4 5 0 °Cで 5 時間弱成して目的とするパナジウム、チタンおよび酸素からなる触蛛成分がαーアルミナ粒子に担持されている触性を得た。このようにして得られた触媒を破裂した結果、触嫌成分は、αーアルミナ粒子の表面を被した状態ではなく、細孔の央保くにまで均一に入りこみ、実質的に細孔部に担持されていた。触媒分の担将量は51 宣量をであった。

触族活性の試験結果および触媒の機械的強度は、

例6は二酸化テタンを使用しなかったため。パナ ジウムなよび酸素からなる)が独持されている胎 禁を製造した。触媒活性の試験結果なよび触媒の 機械的強度は第1裂に示す。

## 第 1 要

| ØY.        |     | 技媒成分( | 原子比) | 触媒成分     | NOX    | 触媒の機械的強度     |       |               |
|------------|-----|-------|------|----------|--------|--------------|-------|---------------|
|            |     | ₹     | Ti   | 理特量(重量多) | 除去率(8) | 庄 摄<br>强度(%) | 格下摩   | 基とう<br>学託室(6) |
| 実          | 1   | 1     | 1 0  | S 1      | 9 7    | B. 3         | 0. 2  | 0.3           |
| 加          | 2   | 1     | 5    | 4.8      | 97     | 6.1          | G, 4  | 0.4           |
| 塚          | 5   | 1     | 1 5  | 5 0      | 9 5    | 8.1          | 0.2   | 0.3           |
|            | 1   | 1     | 1 0  | (100)    | 9 B    | 1 3.0        | 4,3   | 5.9           |
| 比          | 2   | 1     | 1 0  | 2 6      | 7 4    | 1 2.8        | 1 4.1 | 1 2.0         |
| 較          | 3   | 1     | 1 0  | 2 4      | 7 O    | . 9.9        | 1 5.8 | 1 4.7         |
| ₩.         | . 4 | 1     | 10   | 1 9_     | 6 7    | 1 5-0        | 9.3   | 8.9           |
| <b>9</b> % | 5   | 1     | 1 0  | 1 1      | 6 5    | 3.2          | 8.0   | 7.1           |
| - 3        | 6   | 1     | 0    | В        | 7 5    | 7.4          | 0.7   | 0.9           |

# 胎媒成分中の酸素は省略

第 2 表

| 账   | 比較例 2~5 で使用した 4-アルミナ粒子の物理的性質 |              |                    |           |       |  |  |  |  |  |  |
|-----|------------------------------|--------------|--------------------|-----------|-------|--|--|--|--|--|--|
| 比較例 | 見かけ気孔巫図                      | 改 水 率<br>(3) | 平均細孔直径<br>( ミクロン ) | 比嵌面鉄(ポノタ) | 微比重   |  |  |  |  |  |  |
| 2   | 3.8                          | . 17         | 1, 0               | 1 以下      | 2.1   |  |  |  |  |  |  |
| 3   | 5 5                          | 3 2          | 0.1                | 1以下       | 1.6   |  |  |  |  |  |  |
| 4   | 2 3                          | 8            | 2 5                | 6.6       | 2.5   |  |  |  |  |  |  |
| 6   | 6.5                          | 5 5          | 0.0 1              | 1以下       | 1.1   |  |  |  |  |  |  |
| 6   | 5.3                          | 3.0          | 0.2                | 6.1       | 1.9 - |  |  |  |  |  |  |

### 表施例 4 ~ 7

発施例1のαーアルミナ粒子にかえて、解3表に記載のαーアルミナ粒子、チョニア粒子をどを使用したほかは、実施例1と同様の操作でパナジウム、チョンおよび度素からなる触媒成分が租持されている触媒を製造した。触媒活性の試験結果 および触媒の機械的強度は第4表に示す。

#### 天施例 B

実施例1のαーアルミナ粒子にかえて、第3表 に記載のαーアルミナ粒子を使用し、転勤造粒機 で混合するかわりに、感発皿に少量の水で展開を 特別昭57-110338(合)

せたなーアルミナ粒子と粉束状の触媒成分を含有 する母成物とを入れて30分間かきませながら混合したほかは、実施例1と同様の操作でパナジウム、チタンおよび酸素からなる触媒成分が超時されている腔媒を製造した。胎媒活性の試験結果をよび触媒の機械的強度は減く数に示す。

### 夹施例 9 ~ 1 4

触媒製造時の出発原料の種類かよび使用量などをかえ、実施例1と同様の乗作で第3段に記載の触媒成分が担押されている触媒を製造した。触媒活性試験の結果かよび起媒の機械的強度は第4数に示す。なか、鉄塚の出発原料としては、硫酸素に赤、クロム源としては三酸化クロム、頻度としては健康が、クロム源としては健康がような、パリウム源としては健康がような、パリウム原として健康がフェモニクムを使用した。パナジスム源、テクン源などは実施例1と同じものを使用した。

|     | _       |   |          | 麻        | _    | 4    | 表        |               |  |
|-----|---------|---|----------|----------|------|------|----------|---------------|--|
| 笑施例 | R0≖除去室6 |   |          | 触媒の機械的強度 |      |      |          |               |  |
| Ø.  |         |   | 240      | 圧壊       | 強度(  | Kg ) | 各下摩托军(6) | <b>添上李邦军的</b> |  |
| 4   |         | 9 | 3        | 1        | 0.8  |      | 0.2      | 0.4           |  |
| 5   |         | 9 | 7        |          | 7.5  |      | 0.4      | 0.5           |  |
| 6   | •       | 9 | <u> </u> |          | 8.9  |      | 0.2      | 0.3           |  |
| 7   |         | 9 | 7        | L.       | 6.0  |      | 0.3      | 0.4           |  |
| 8   |         | 9 | 8        |          | ₿. D |      | 0.4      | 0.4           |  |
| 9   |         | 7 | 6        |          | 5.2  |      | 0.3      | 0,4           |  |
| 10  |         | 9 | 5        |          | 8,4  |      | 0.2      | D. 4          |  |
| 11  |         | 9 | 4        |          | 8.0  |      | 0.3      | 0.5           |  |
| 12  |         | 9 | 4        |          | 8.5  |      | 0,3      | 0.4           |  |
| 13  | Æ       | 9 | 3        |          | 7.5  |      | 0.6      | 0.7           |  |
| 14  |         | 9 | 7        |          | 7.9  | П    | 0.4      | 0.5           |  |

単反応温度 3 5 0 ℃

参考実施例かとび参考比較例

〔移動床反応器におけるダスト含有排ガスの長期浄化テスト〕

特別昭 5 4 - 5 6 2 7 5 号公報に記載された二 重円値型反応器と同様の反応器に、第 5 表に記載 の触媒 1 0 0 m/を充填し、触媒度を回転させえが 5 触媒層に、2023 0 0 ppm、80x3 0 0 ppm、 テスト始果は第5歳に示す。

|              |        |      | 第           | 5      | 丧                     |                                  |
|--------------|--------|------|-------------|--------|-----------------------|----------------------------------|
|              | NOE BR | 去事 切 | 正理学的        | E( 4 ) |                       | 自媒の形状                            |
| 触            | 初期     | 1000 | 初城          | 中的後    | 初期                    | 1000時間後                          |
| 実施例の触媒       | 9 6    | 6 9  | <b>a.</b> 3 | 6.4    | 5 <b>5 0</b>          | 初期と同形で、触様成分<br>の粉化はほとんどをかっ<br>た。 |
| 比較例          | 97     | 5 3  | 1 3.0       | .2.4   | 5 ggs × 5<br>ggs 〇円住北 | 触媒成分の粉化が激しく<br>5 mgの承状。          |
| <b>上較例</b> 2 | 7 2    | 61   | 1 2.7       | 8.0    | 球状                    | 2-07 6 6 - 7                     |
| 比較例          | 7 4    | 6.5  | 7.4         | 7.3    | 5 mp C                | 初期とほぼ同形状であったが、大きさがやや小さくなっていた。    |

感 腔 出題.人 字钿典燈株式会社

- 特間部57-110338(プ) 統 統 正 音 昭和84年3月30日
- 特許庁長官 黈
- 1. 事件の表示 ・ 特 駅 昭 5 5 - 1 8 5 0 2 0 号
- 発明の名称
   登案銀化物学化用触媒の製法 、・
- 和正をする者
   事件との関係 特許出頭人
   毎便看号 755
   山口県卒邸市西本町1丁目12番32号
   (020)・字部興労株交会社
   代表看 水 野 一 夫
  - 是 館 先: 郵便等号 100 東京都千代田区調が関5丁白7等2号 平部員型株式会社 特許部 電路 05(881)3811

· (45 m m)

- 4. 補正命令の日付
- ~ 補正命令はない(自発補正)、
- 5. 補正の対象

朔細客の発明の詳細な説明の種

- 6. 福正の内容
- (1) 第22ページ、下から2行目の「100ml」 の記載を「100と」に確正する。

isi E